Über die Konstitution des Weissen Faktis

Auszug aus der
Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Berichterstatter: Professor Dr. S. Skraup
Professor Dr. F. G. Fischer

vorgelegt von
Dipl.- Chem. Oswald K. Metz
aus Garitz b. Bad Kissingen

Würzburg 1953

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Januar 1954

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Siegfried S k r a u p
in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. S. S k r a u p in der Zeit von Juni 1951 bis Oktober 1953 im Chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Aus den Glyceriden ungesättigter Fettsäuren, wie sie beispielsweise in der Natur im Rüböl und im Leinöl vorkommen, entsteht beim Zusammenrühren mit Schwefelchlorür in der Kälte der weisse Faktis als bernsteinfarbener, druckelastischer Kuchen. Dagegen führt die Hitzeeinwirkung von elementarem Schwefel zu seinem dunkler gefärbten Analogon, dem braunen Faktis. Seit ungefähr 100 Jahren kennt man die beiden Faktisarten und fast ebenso alt ist ihre technische Anwendung. Trotz ihres hochwertigen Ausgangsmaterials - fette Öle - konnten sie bis in unsere Zeit ihren festen Platz in der Kunststoffindustrie behaupten. In den letzten Jahren haben sich insbesondere S.Skraup und Mitarbeiter mit dem braunen Faktis kritisch auseinandergesetzt und zu einer weitgehenden Klärung seines Strukturbildes beigetragen. Das gleiche Ziel hatten wir uns für unsere Untersuchungen am weissen Faktis gesetzt.

Für unsere Arbeit standen uns zwei technische Faktispräparate der Rhein-Chemie, Mannheim (Rheinau-H und R-Spezial) zur Verfügung. Ausserdem hatten wir uns selbst ein Faktispräparat unter technischen Bedingungen aus einem bekannten Rüböl hergestellt.

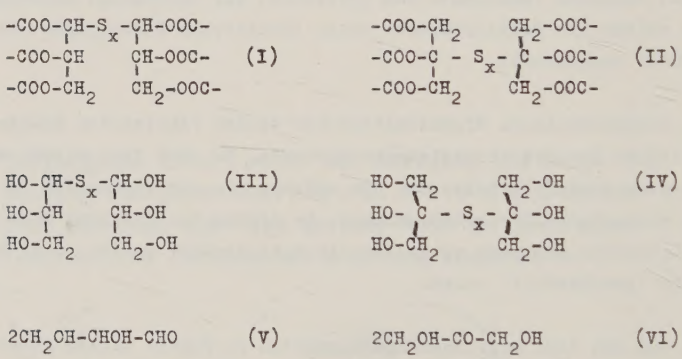
Die hochmolekularen Eigenschaften der beiden Faktisarten kommen durch zwei verschiedene Konstitutionselemente zustande. Es sind dies einmal die von jeher vermuteten Schwefelbrücken und zum anderen die von vornherein in den fetten Ölen vorhandenen Glyceridbindungen. In diesem Zusammenhang muss auch die in der Literatur mehrfach vertretene Ansicht erwähnt werden, dass auch die Glyceridreste "geschwefelt" seien.

Die von den drei möglichen Bindungsarten im Faktis ausser allem Zweifel stehende Glyceridbindung wurde in den bisher zugänglichen Arbeiten stets durch Verseifung gelöst, wobei die Empfindlichkeit von Di- und Polysulfidbrücken Alkalien gegenüber nicht hinreichend berücksichtigt worden ist. Die Berechtigung dieser Kritik bewiesen wir am Faktis R-Spezial durch einen Verseifungsversuch mit alkoholischer Kalilauge. Wir erreichten auf diesem Wege zwar die Verseifung der Estergruppen, aber den so erhaltenen freien Säuren fehlten 22 % des ursprünglich im Faktis vorhandenen Schwefels. Als Folge dieser Unbeständigkeit der Schwefelbrücken vermuten wir, dass auch der Schwefelgehalt des Glycerinanteils bei einigen Autoren so zustande gekommen ist. Wir wählten deshalb zur Abspaltung des Glycerins oder seiner eventuellen Umwandlungsprodukte die Umesterung im sauren Milieu. Wir benutzten dazu käuflichen Amylalkohol mit einem

Chlorwasserstoffgehalt von 1-3 %. Die niedersten Glieder der einwertigen Alkohole, wie Methanol und Äthanol, schieden für diese Reaktion aus, weil ihr Siedepunkt zu niedrig und die Quellbarkeit des Faktis in ihnen zu gering war.

Wir stellten zunächst fest, dass sich der gesamte Schwefel des Faktis in den Estern befand. Die Glycerinunterlauge war entsprechend schwefelfrei. Aus ihr isolierten wir das Glycerin. Zum qualitativen Nachweis führten wir dieses in das Triacetin über.

Dieser Nachweis des unveränderten Glycerins widerspricht entschieden den zwangsläufigen Folgerungen aus einer Annahme von geschwefelten Glycerinresten (I) und (II), denn solche müssten bei der Aufspaltung ihrer Ester unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und unter Abspaltung von Schwefel - beides nicht beobachtet - über die Zwischenstufen (III) und (IV) in Glycerinaldehyd (V) und Dioxyaceton (VI) oder dergleichen übergehen, etwa nach folgendem Schema:



Hätte die Schwefelung aber gar an mehreren Stellen des Glycerinmoleküls stattgefunden, so wären die Veränderungen noch tiefgreifender. Ein geschwefeltes Glycerin kann daher niemals dem reinen Glycerin entsprechende Reaktionen geben.

Die erwähnte Umesterung lieferte uns die Amylester als dunkelrote, klare Öle. Deren Elementaranalyse gestattete uns das Aufstellen einer Durchschnittssummenformel:

F_R-Amyl $C_{18,8}H_{36}S_{0,6}Cl_{0,4}O_2$*. Vergleichsweise dazu:
Faktis-R $C_{15,2}H_{27,4}S_{0,64}Cl_{0,66}O_2$*

* Wir wählten 2 Sauerstoffe als Bezugspunkt, weil in der Glyceridanordnung R-COOCH$_2$ der Carboxylrest -COOCH$_2$ unabhängig auftritt von der Grösse des Säurerestes R- und auch bei einem Austausch von Glycerin gegen einen einwertigen Alkohol (Umesterung) als solcher unverändert erhalten bleibt.

Der Vergleich der beiden Summenformeln zeigt, dass das Atomverhältnis Schwefel : 2 Sauerstoff praktisch unverändert geblieben ist. Die Zunahme an C und H Atomen entspricht sehr genau der Differenz C_4H_9-, die sich aus dem Austausch der Glycerinreste gegen Amyl ergibt. Gleichzeitig ist das der Beweis dafür, daß bei der Umesterung für das dabei abgespaltene Chlor kein weiterer Amylrest (etwa als -OR) in das Molekül eingetreten ist.

Aus obiger Summenformel berechneten wir das Esteräquivalent zu 329. Demgegenüber lieferte die Molekulargewichtsbestimmung einen Wert von 661. Dieser entspricht sehr genau dem doppelten Äquivalentgewicht und beweist somit das Vorliegen von Estern zwei-basischer Säuren.
Dieses Ergebnis bestätigten S.Skraup und H.Tausent durch die Umsetzung von Weissfaktis mit Anilin. Sie erhielten dabei die Säureanilide von Dicarbonsäuren entsprechenden Molekulargewichts, in welchen das Chlor quantitativ durch den $-NH-C_6H_5$-Rest ersetzt war.

Die ungesättigten, einbasischen Fettsäuren in den Glyceriden gehen durch Einwirkung von Schwefelchlorür in die hier bewiesenen, zweibasischen Säuren über, offenbar nach dem Schema der Reaktion zwischen Äthylen und Schwefelchlorür:

$$2CH_2=CH_2+S_2Cl_2 \rightarrow \begin{cases} ClCH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2Cl \\ ClCH_2-CH_2-\underset{\underset{S}{\vdots}}{S}-CH_2-CH_2Cl \ * \end{cases}$$

Über die möglichen Arten der Schwefelbrücken und über deren Verhältnis zueinander musste daher die Oxydation Aufschluss geben.

Die bereits erwähnten Säureanilide des Weissfaktis lieferten durch Verseifen mit 30%iger Schwefelsäure die freien Säuren, in denen anstelle des Chlors ein NH-Phenylrest saß. Da die Handhabung dieser Säuren auf Grund ihres Seifencharakters sehr schwierig war, führten wir diese in die Äthylester über. Die Oxydation dieser Ester mit Phthalmonopersäure ergab je 30 % Sulfat- und Sulfonschwefel und 40 % des Schwefels als Sulfonsäuren. Dies beweist, dass die Schwefelbrücken in den Äthylestern aus 40 % Disulfid und 60 % Thiosulfoxyd bestanden:

$$\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>\!S:S \rightarrow \begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>\!SO_2+SO_3; \qquad R-S\!:\!S-R \rightarrow 2RSO_3H.$$

* Verbindungen mit dieser Schwefelanordnung bezeichnen wir als Thiosulfoxyde.

Auf Grund dieser Oxydationsergebnisse hat also Schwefelchlorür nach den Formeln (I) und (II) reagiert:

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!S{:}S \quad (I) \qquad Cl\text{-}S\text{-}S\text{-}Cl \quad (II)$$

Der weisse Faktis enthält mit Schwefel und Chlor zwei markante und leicht zu verfolgende Elemente. Wir hatten schon bei den ersten Umesterungsversuchen festgestellt, dass dabei Chlorwasserstoff abgespalten wird. Diese Beobachtung veranlasste uns zu einigen Versuchen, die Aufschluss über das Verhalten des Chlors geben sollten. Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich das Chlor wie aliphatisch gebundenes verhalten hat.

Die Dicarbonsäuren, deren Konstitution wir aufgeklärt haben, sind im Faktis mit dem dreiwertigen Alkohol Glycerin nach dem Alkydharzprinzip verestert. Nun stellt sich aber bei der Schwefelungsreaktion wahrscheinlich nicht sofort dieser hochpolymere Zustand ein. Vielmehr dürften zuerst kleinere Molekülverbände entstehen. Die Ursache dafür liegt nach unserer Ansicht in der zuerst eintretenden, intramolekularen Schwefelung der Glyceride. Dazu führte uns die Isolierung und Untersuchung eines Acetonextraktes aus dem von uns hergestellten Weissfaktis. Wie ein Vergleich des aus der Summenformel berechneten Äquivalents mit dem gefundenen Molekulargewicht ergab, lagen darin nur einfache, intramolekular geschwefelte Triglyceride vor.

Diese kleineren Molekülverbände vernetzen sich nun im Laufe der Zeit zu der hochpolymeren Form des Faktis. Die Ursache dieser zunehmenden Vernetzung sehen wir in der Umesterung - Disproportionierung - der Glyceridgruppen, da wir bei unserem Extrakt während einer Beobachtungszeit von 8 Monaten eine laufende Änderung seines Molekulargewichts feststellen konnten. Dabei können Spuren von Chlorwasserstoff, wie sie in derartigen Systemen jederzeit vorhanden sind, katalytisch wirksam sein.

Eine "Polymerisation" der Säuren als solche, als Grund für die Molekülvergrösserung, wie beispielsweise von manchen Autoren angenommen wird, müssen wir ablehnen; denn nach der Umsetzung des Extraktes mit Anilin ergab die Molgewichtsbestimmung des so erhaltenen Gemisches von Mono- und Dicarbonsäureaniliden sowohl zu Beginn als auch am Ende der Beobachtungszeit stets die gleichen Werte, während das Molekulargewicht des weniger oder mehr vernetzten Esters selbst

zunächst stark ansteigt und weiterhin anscheinend einem einigermaßen stabilen Endzustand zuzustreben scheint. Die Jodzahlen des Extraktes blieben über die ganze Beobachtungszeit hinweg unverändert.

Der Faktis stellt also in diesem Sinne keine "tote" Substanz dar: Seine starke innere Vernetzung, die die Ursache für seine Unlöslichkeit und seine Elastizität ist, führt zunächst zu keinem statischen Zustand innerhalb des Systems. Vielmehr herrscht, wie hier für die Estergruppen erwiesen, im Faktis Dynamik.

RUDOLF BAEHR DRUCK- UND WERBETECHNIK
WÜRZBURG KOLOFFSTRASSE 2